

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008974327 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-101596/\*199213\*

**Prepn. of thermoplastic polyurethane resin for belt or tube - is by polymerising aromatic ether-polyether diol, bifunctional chain-extending agent and organic diisocyanate**

Patent Assignee: NIPPON MIRACTORAN K (NIMI-N); TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4045117	A	19920214	JP 90153347	A	19900612	199213 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90153347 A 19900612

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4045117	A		6		

Abstract (Basic): JP 4045117 A

Thermoplastic polyurethane resin is prepd. by polymerising (A) a diol of formula (I) where R is H or CH<sub>3</sub> and (n+m) = 2-8, (B) a bifunctional chain-extending agent contg. terminal active H atoms and (C) an organic diisocyanate.

Pref. (A) is prepd. by addn. reacting 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane with ethylene oxide and/or propylene oxide. (B) is an aliphatic diol (e.g. ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butane diol, 1,6-hexane diol, etc.), aromatic diol (e.g., bis(hydroxyethoxy)benzene, etc.), diamine, etc. (C) is pref. an alicyclic or aromatic diisocyanate (e.g., diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, tolylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, xylylene diisocyanate or 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, etc.).

USE/ADVANTAGE - The thermoplastic polyurethane has high heat resistance, toughness, bending modulus, mouldability and transparency. It is used as a belt or tube.

Dwg.0/0

Derwent Class: A25; A88

International Patent Class (Additional): C08G-018/32

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-45117

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 18/32

識別記号

NDS

庁内整理番号

7602-4J

④ 公開 平成4年(1992)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑥ 発明の名称 熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法

⑦ 特 願 平2-153347

⑧ 出 願 平2(1990)6月12日

⑨ 発 明 者 岡 紘 一 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑩ 発 明 者 馬 場 節 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑪ 発 明 者 八 木 貞 文 神奈川県厚木市恩名1667番1号 日本ミラクトラン株式会社内

⑫ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

⑬ 出 願 人 日本ミラクトラン株式会社 東京都港区新橋3丁目1番9号

⑭ 代 理 人 弁理士 香川 幹雄

## 明 細 書

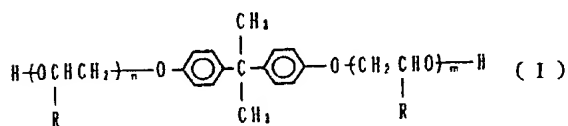
## 1. 発明の名称

熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記A、B、C成分を重合することを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法。

A: 一般式(I)で示されるジオール成分

(RはHまたはCH<sub>3</sub>を示す。m、nは、

2 ≤ n + m ≤ 8 の関係を満たす。)

B: 両末端に活性水素を有する2官能性鎖延長剤

C: 有機ジイソシアネート

(2) 請求項(1)記載のA、B、C成分と下記D成分とを重合することを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法。

D: 分子量が300以上、800未満の長鎖ジオール

(3) 請求項(1)記載の方法により得られたポリウレタン樹脂を50重量%以上含有してなり、JIS K7203により測定した曲げ弾性率が130 kg/mm<sup>2</sup>以上で、80℃におけるショアD硬度が60以上であることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

(4) 請求項(2)記載の方法により得られたポリウレタン樹脂を50重量%以上含有してなり、JIS K7203により測定した曲げ弾性率が130 kg/mm<sup>2</sup>以上で、80℃におけるショアD硬度が60以上であることを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高硬度を有し、かつ弾性率にも優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法に係わる。

[従来の技術]

熱可塑性ポリウレタン樹脂は、一般にシート状、パイプ状に成形され、主としてベルトやチューブとして使用されてきた。エラストマーとして柔軟

タイプのものが一般的である。

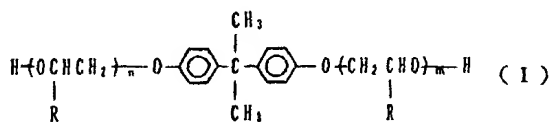
〔発明が解決しようとする課題〕

従来の高硬度の熱可塑性ポリウレタン樹脂は、成形時に白化が起こりやすく透明性が低下したり、耐熱性が十分でなく、常温ではショアDが60以上の高硬度品であっても80℃付近で著しく硬度が低下してしまったり、靱性が不足してもろくなったり、成形性が悪いなどの欠点があった。

例えば、ポリウレタンの硬度を上げる手段として、ビスフェノールAの両末端アルキレンオキサイド付加物を使用することは、特公昭55-17766号公報、特公昭55-24456号公報および特開昭57-123219号公報などで公知である。

しかしながら、特公昭55-17766号公報は注型重合に関するものであり、得られた樹脂の熱安定性が悪く、射出成形することは一般に困難である。また、特公昭55-24456号公報及び特開昭57-123219号公報の技術は、熱可塑性ポリウレタンに関するものでありながら塗料としての使用形態を念頭においてもので、熱安定性が要求される射出成形

香族系ジオールである。



(ここでRはHまたはCH<sub>3</sub>を示し、n、mは2 ≤ n + m ≤ 8の関係を満たす。)

式(I)で示されるA成分の具体的な化合物としては、例えば、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)の両末端にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加させてなる化合物などが挙げられる。ここで付加数を示すnとmについては、nとmの和が2以上、8以下であることが必要である。nとmの和が1あるいは0の時にはイソシアネート基との反応性が低下し、9より大きい時には得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐熱性と曲げ弾性率とが低下する。

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法における必須成分であるB成分は、両末端に活性水素を有する2官能性鎖延長剤である。

性について十分に配慮されたものではない。

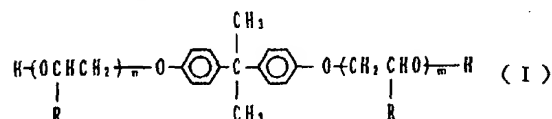
本発明は、上記欠点を解決した高硬度、高弾性率を有し、かつ、耐熱性にも優れた熱可塑性ポリウレタン樹脂を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明は下記の構成からなる。

「下記A、B、C成分を重合することを特徴とする熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法。

A：一般式Iで示されるジオール成分



(RはHまたはCH<sub>3</sub>を示し、n、mは、2 ≤ n + m ≤ 8の関係を満たす。)

B：両末端に活性水素を有する2官能性鎖延長剤

C：有機ジイソシアネート

本発明を達成するために必須とされる成分の一つであるA成分は下記一般式(I)で示される芳

本発明で使用されるB成分の具体例を次に挙げる。

エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの脂肪族ジオール類、ビスヒドロキシエトキシベンゼンのような芳香族を含むジオール類、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,4-ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミンなどのジアミン類、エタノールアミン、アミノプロピルアルコールなどのアルコールアミン類、ヒドラジン、カルボジヒドラジド類などである。

上記B成分の中で、本発明において最も好ましく使用されるものは、分子量が50~200、中でも50~150のもので、特にジオール類が好ましい。鎖延長剤の分子量が200より大きくなると、得られた熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐熱性と曲げ弾性率とが低下する傾向が見られる。

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂のもう一つの必須成分であるC成分は、有機ジイソシアネー

トである。

本発明で用いられる有機ジイソシアネートとしては次のものが例示できる。ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートのような脂環族系ジイソシアネート類、2, 4-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系ジイソシアネート類などである。

この中で、本発明に好ましいのは、脂環族系と芳香族系のジイソシアネートであり、特にジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及び4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが最

も好ましく使用される。

サメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコールとのポリエステル反応物であるポリエステルグリコール類やε-カプロラクタムなどのラクトンを開環重合して得られるラクトンポリエステル類などが挙げられる。

ポリカーボネートジオール系としては、ポリヘキサメチレンカーボネート系ジオールなどが挙げられる。

ポリブタジエンジオール系としては、ポリブタジエン骨核の両末端に1級水酸基を2個持つもの、ポリブタジエン骨核にスチレンやアクリロニトリルが共重合され、1級水酸基を2個持つものなどが挙げられる。

これらの長鎖ジオール類は、分子量が300以上、800未満、さらには400以上、800未満であることが好ましい。分子量が800以上になると、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の耐熱性と曲げ弾性率が低下する。また、分子量が300未満であると、熱溶解性が低下して成形性

も好ましく使用される。

本発明では、上記A, B, C成分に加えて、分子量が300以上、800未満の長鎖ジオールであるD成分を好ましく用いることができる。

D成分としては、大別するとポリエーテルジオール系、ポリエステルジオール系、ポリカーボネートジオール系、ポリブタジエンジオール系などのジオール類が挙げられる。

ポリエーテルジオール系としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールなどポリアルキレングリコール類、ポリエチレンプロピレングリコールのようなランダムまたはブロック共重合体などが挙げられる。

ポリエステルジオール系としては、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸やフタル酸などの芳香族ジカルボン酸とエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキ

が悪くなる。

上記のA, B, C, D成分は、およそ次のように組合わされることが好ましい。

$$D \text{ 成分} / A \text{ 成分} = 0/100 \sim 80/20 \quad (\text{重量比})$$

$$(A \text{ 成分} + D \text{ 成分}) / B \text{ 成分} = 90/10 \sim 60/40 \quad (\text{重量比})$$

$$(A \text{ 成分} + B \text{ 成分} + D \text{ 成分}) / C \text{ 成分} = 60/40 \sim 30/70 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{イソシアネート基} / \text{活性水素} = 0.90 \sim 1.1$$

(モル比)

熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造方法としては、一般にワンショット法とプレポリマ法が考えられるが、コスト的にはワンショット法が有利である。本発明における熱可塑性ポリウレタン樹脂は、熱可塑性ポリウレタンの上記2つの方法を含めていかなる製造法でも製造し得るが、ワンショット法の場合について代表例を説明する。

A成分とD成分の単独または混合体を70℃～120℃程度に加熱し、30～50℃程度のB成分を所定量投入攪拌して、混合グリコール体とす

る。この混合グリコール体に室温～70℃のC成分を投入攪拌して重合する。重合が進んだ段階でバットに流し込み固化させ重合体を得る。このようにして得られた本発明の重合体は、射出成形、あるいは押出成形等により成形することが可能であり、その場合、上記のとおりして重合体を得た後、粉碎して押し出し機にかけ、射出成形用、押出成形用等のペレットにする。

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂は、JIS K 7203により測定した曲げ弾性率が130 kg/mm<sup>2</sup>上で、80℃におけるショアD硬度が60以上であることが好ましい。これらの数値は、上記のようにして得た熱可塑性ポリウレタン樹脂単独でも満足させることが可能であるが、さらに他の熱可塑性ポリウレタン樹脂（以下ブレンド用樹脂とする）をブレンドした熱可塑性ポリウレタン樹脂組成物によっても達成することができる。特に本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂の硬度や曲げ弾性率が必要以上に高い場合には、成形性の良いブレンド用樹脂とブレンドすることによって、耐

熱性、曲げ弾性率を本発明の狙いから損うことなく成形性を改善することが可能である。この場合、ブレンド用樹脂の耐熱性や曲げ弾性率にもよるが、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂としては少なくとも50重量%は必要である。またブレンド用樹脂と本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂とは相溶性があり、ブレンド後の熱可塑性ポリウレタンが透明性であることが好ましい。このようなブレンド用樹脂としては、例えば市販のポリエーテルジオール系やポリカプロラクトン系のポリウレタン樹脂の一部が用いられ、例えば“ミラクトラン” E 574（日本ミラクトラン（株）製）などが好適に用いられる。

上記のブレンド用樹脂は、本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造過程におけるペレット化の段階、成形直前の段階などいかなる段階において本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂とブレンドしてもよい。

上記のようにして得た熱可塑性ポリウレタン樹脂及びブレンド用樹脂とのブレンド体は、重合段

階あるいはペレット化段階あるいは再ペレット化段階で、染料、顔料、熱や光に対する安定剤、可塑剤などを配合することができる。

本発明の熱可塑性ポリウレタン樹脂及びブレンド用樹脂とのブレンド体は十分に乾燥してから通常の成形機を用いて射出成形、押出成形、プレス成形などを行うことができる。成形温度としては、通常200～280℃程度である。このような方法を用いて得られる成形品としては、例えば、眼鏡用フレーム、ギア類、パッキン、軸受などが挙げられる。

成形後の成形体を50～110℃程度のオーブンで30分～5時間程度熱処理することによって、靱性と透明性を向上することも可能である。

また、テトラヒドロフランやアセトンのような可溶性の有機溶剤の蒸気中に成形体を暴露して表面のツヤを向上することができる。

さらに、成形後の成形体を塗装や染色を施すことにより表面の色相、ツヤを変更することができる。

#### [実施例]

以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

温度計、攪拌機をつけた反応器にビスフェノールA（2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン）のエチレンオキサイド2モル付加物（A成分）100重量部と分子量670のポリテトラメチレングリコール（D成分）142重量部を入れ、110℃で減圧脱水を2時間行なった。その混合ポリオールに50℃の1，4-ブタンジオール（B成分）124重量部を投入攪拌し、さらに30℃のジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート（C成分）を502重量部投入してウレタン化反応を行なった。重合物が80℃になった段階でバットに流し込み、バット上で固化させた。得られた塊状物を80℃の電気炉にて24時間熟成させた。この塊状物を粉碎し、フレーク状の熱可塑性ポリウレタン樹脂を押出機にて所定形状のペレットに加工した。得られたペレットの

標準試験片を23℃、50%RHの条件でJIS K7203に準じて測定したところ、曲げ弾性率が210 kg/mm<sup>2</sup>であった。また80℃で測定したショアD硬度は70であった。

上記熱可塑性ポリウレタン樹脂のペレットを、シリンダー設定温度220～270℃として、めがね枠部品のレンズ保持枠とテンブルに成形したところ透明な成形品が得られた。0℃で180°に折りまげても、ぜい性破断が起こらなかった。また、エチルアルコールに浸漬しても表面の白化が起こらず、めがねフレームとしては非常に優れたものであった。

#### 実施例 2, 3

実施例1に準じて、表1に示す組成と性質の熱可塑性ポリウレタン樹脂を得た。

いずれも透明性、耐熱性、靱性及び曲げ弾性率が優れ、且つ成形性の良好な樹脂であった。

#### 実施例 4

温度計、攪拌機をつけた反応器にビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加物(A成分)

130重量部を入れ、120℃で減圧脱水を2時間行なった。そこへ50℃の1,6-ヘキサジオール(B成分)80重量部を投入攪拌し、さらに30℃のキシリレンジイソシアネート(C成分)215重量部を投入攪拌してウレタン化反応を行なった。重合物が80℃になった段階でバットに流し込み、固化した。得られた塊状物を80℃の電気炉に入れ24時間熱成させた。その後バット内の塊状物を粉碎し細粒化することにより、23℃、50%RHの条件で測定した曲げ弾性率が260 kg/mm<sup>2</sup>、80℃で測定したショアD硬度が82の熱可塑性ポリウレタン樹脂が得られた。

このようにして得た熱可塑性ポリウレタン樹脂60重量部とカプロラクトン系熱可塑性ポリウレタンである“ミラクトラン”E574(比重1.23、常温のショアD硬度74、日本ミラクトラン(株)製)ペレット40重量部とを混合し、押出機にて所定形状の熱可塑性ポリウレタンペレットに加工した。

得られたペレットの標準試験片は透明であり、

180°に曲げても、ぜい性破壊することがなかった。23℃、50%RHの条件で測定した曲げ弾性率は200 kg/mm<sup>2</sup>であった。また80℃で測定したショアD硬度は69であった。成形性もきわめて良好であった。

表1

実施例	A成分 (重量部)	D成分 (重量部)	B成分 (重量部)	C成分 (重量部)	曲げ弾性率 (kg/mm <sup>2</sup> )	80℃における ショアD硬度
2	BA・2EO 100	PTMG 10	1,4-BD 50	MDI 233	260	82
3	BA・6PO 100	PCL 180	EG 50	CHMDI 347	190	63

表中の略号は以下のとおりである。

BA・2EO: 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキシド2モル付加体  
 BA・6PO: 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのプロピレノキシド6モル付加体  
 PTMG: ポリテトラメチレングリコール(分子量670)  
 PCL: ポリカプロラクトン(分子量550)  
 1,4-BD: 1,4-ブタンジオール  
 EG: エチレングリコール  
 MDI: ジフェニルメタンジイソシアネート  
 CHMDI: ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

〔発明の効果〕

本発明の製造方法により、耐熱性、韌性に優れ、  
曲げ弾性率の大きい、且つ成形性、透明性に優れた  
熱可塑性ポリウレタン樹脂および熱可塑性ポリ  
ウレタン樹脂組成物が得られるようになった。

特許出願人 東 レ 株 式 会 社  
特許出願人 日本ミラクトラン株式会社  
代 理 人 弁 理 士 香 川 幹 雄

(2)

(19) Japanese Patent Office (JP), (12) Japanese Patent Publication (A), (11) Japanese Patent Application Laid-Open, 4-45117, (43) Laid-open on February 14, 1992, Identification number, In-office serial number, Examination not requested, Number of claims: 4, (6 pages in total in Japanese original) (54) Title of the invention: Methods for producing thermoplastic polyurethane resins

(21) Application No. 2-153347, (22) Filed on July 12, 1990, (72) Inventor: K.OKA, TORAY SHIGA PLANT, 1-1-1, SONOYAMA, OTSU-Shi, Shiga

(72) Inventor: S.BABA, TORAY SHIGA PLANT, 1-1-1, SONOYAMA, OTSU-Shi, Shiga

(72) Inventor: S.YAGI, NIPPON MIRACTORAN, 1667-1, ONNA, ATSUGI-Shi, KANAGAWA

(71) Applicant: TORAY CO., LTD., 2-2-1, NIHONBASHIMUROMACHI, CHUO-Ku, TOKYO

(71) Applicant: NIPPON MIRACTORAN, 3-1-9, SHINBASHI, MINATO-Ku, TOKYO

(74) Agent: Patent attorney: M.KAGAWA

#### SPECIFICATION

##### 1. Title of the invention

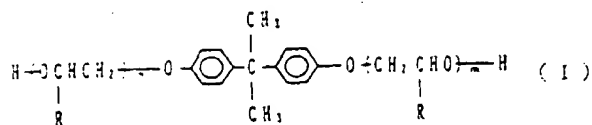
Methods for producing thermoplastic polyurethane resins

##### 2. What is claimed is:

(1) A method for producing a thermoplastic polyurethane resin wherein Component A, B and C:



A: A diol component represented by Formula (I):



wherein R denotes H or CH<sub>3</sub>, and m and n fulfill the relationship:

$$2 \leq n+m \leq 8;$$

B: Difunctional chain propagating agent having activated hydrogens at its terminals; and,

C: An organic diisocyanate,

are polymerized.

(2) A method for producing a thermoplastic polyurethane resin wherein Component A, B and C according to Claim 1 are polymerized with Component D:

D: A long chain diol having a molecular weight of 300 or higher and less than 800.

(3) A method for producing a thermoplastic polyurethane resin composition comprising 50 % by weight or more of a polyurethane resin obtained by a method according to Claim 1 and having a flexural modulus of elasticity of 13 kg/mm<sup>2</sup> or more when determined according to JIS K7203 and a Shore D hardness of 60 or more at 80°C.

(4) A method for producing a thermoplastic polyurethane resin composition comprising 50 % by weight or more of a polyurethane resin obtained by a method according to Claim 2 and having a flexural modulus of elasticity of 13 kg/mm<sup>2</sup> or more when determined according to JIS K7203 and a Shore D hardness of 60

or more at 80°C.

### 3. Detailed description of the invention

#### [Field of the invention]

The present invention relates to a method for producing a thermoplastic polyurethane resin having a high hardness and an excellent modulus of elasticity.

#### [Prior art]

A thermoplastic polyurethane resin has generally been used as molded into a sheet or a pipe, which are mainly employed as a belt or a tube. Pliable resins are employed commonly as elastomers.

#### [Problems to be solved by the invention]

A conventional thermoplastic polyurethane resin whose hardness is high involves disadvantage that it tends to undergo clouding upon molding which may lead to reduced transparency and that it has an insufficient heat resistance which may cause significant reduction in hardness, brittleness due to poor toughness and poor moldability at a temperature around 80°C even in the case of a highly hard material having a Shore hardness of 60 or more at ambient temperature.

Methods for increasing the hardness of a polyurethane are known, such as use of an adduct of bisphenol A having alkylene oxides at its both terminals, as disclosed in Japanese Patent Application Publication No.55-17766, 55-24456 and Japanese Patent Application Laid-Open No. 57-123219 and the like.

However, Patent Application Publication No.55-17766 relates to a casting polymerization and provides a resin which has a poor thermostability and is difficult generally to be used in injection molding.

Although the technologies disclosed in Patent Application Publication No.55-24456 and Japanese Patent Application Laid-Open No. 57-123219 relate to thermoplastic polyurethane resins, no sufficient consideration is given to the moldability upon injection which requires thermostability since application to paints is intended.

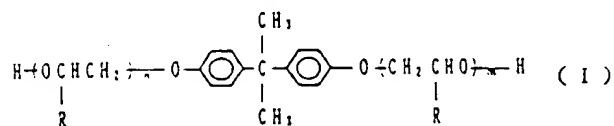
An objective of the present invention is to provide a thermoplastic polyurethane resin without the disadvantage mentioned above, which has a high hardness, a high modulus of elasticity as well as an excellent heat resistance.

[Means to solve the problems]

For the purpose of achieving the objective mentioned above, the present invention is characterized by the following aspect:

A method for producing a thermoplastic polyurethane resin wherein Component A, B and C:

A: A diol component represented by Formula (I):



wherein R denotes H or CH<sub>3</sub>, and m and n fulfill the requirement:  
2 ≤ n+m ≤ 8;

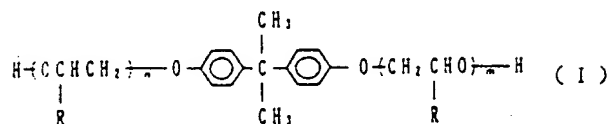
B: Difunctional chain propagating agent having activated

hydrogens at its terminals; and,

C: An organic diisocyanate,

are polymerized.

Component A, which is one of the components essential for achieving the present invention, is an aromatic diol represented by Formula (I).



wherein R denotes H or CH<sub>3</sub>, and m and n fulfill the relationship: 2 ≤ n+m ≤ 8.

Examples of Component A represented by Formula (I) are bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane) to whose both terminals ethylene oxides or propylene oxides are attached. Numerals "n" and "m" indicating the numbers of the attached oxides, should be in such a relationship that the sum of n and m is within the range from 2 to 8. When the sum of n and m is 1 or 0, the reactivity with isocyanate group is reduced, while when it is greater than 9 the heat resistance and the modulus of elasticity of a thermoplastic polyurethane resin obtained are reduced.

Component B, which is also an essential component in a method for producing a thermoplastic polyurethane resin according to the present invention, is a difunctional chain propagating agent having activated hydrogens at its both terminals.

Examples of Component B employed in the present invention are listed below.

Aliphatic diols such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butane diol, 1,6-hexane diol and the like, diols containing aromatics such as bishydroxyethoxybenzene, diamines such as ethylene diamine, 1,2-propylene diamine, 1,4-butylenediamine, hexamethylenediamine, xylylenediamine and the like, alkanolamines such as ethanolamine, aminopropylalcohol and the like, and hydrazine, carbodihydrazides may be employed.

Among the members of Component B listed above, those employed most preferably in the present invention are diols having a molecular weight of 50 to 200, especially 50 to 150. A chain propagating agent having a molecular weight exceeding 200 tends to provide a thermoplastic polyurethane resin having a reduced heat resistance and a reduced flexural modulus of elasticity.

Component C, which is a further essential component of a thermoplastic polyurethane resin according to the present invention, is an organic diisocyanate.

Examples of the organic diisocyanate which is employed in the present invention are listed below. Aliphatic diisocyanates such as hexamethylenediisocyanate, trimethylhexamethylenediisocyanate and the like, alicyclic diisocyanates such as isophorone diisocyanate, dicyclohexylmethane-4,4-diisocyanate and the like, aromatic

diisocyanates such as 2,4-tolylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, naphthalene-1,5-diisocyanate, diphenyldiisocyanate, xylylene diisocyanate and the like may be employed.

Among these, alicyclic and aromatic diisocyanates are employed preferably in the present invention, with diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, tolylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, xylylene diisocyanate and 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate being employed most preferably.

In addition to Component A, B and C described above, a long chain diol having a molecular weight of 300 or more and less than 800 may preferably be employed as Component D in the present invention.

Examples of diols as Component D may broadly be classified into polyether diols, polyester diols, polycarbonate diols, polybutadiene diols.

Examples of the polyether diols are polyalkylene ether glycols such as polyethylene ether glycol, polypropylene ether glycol, polytetramethylene ether glycol, polyhexamethylene ether glycol and the like and random and block copolymers such as polyethylene propylene ether glycol.

Examples of the polyester diols are polyester glycols which are the polyester reaction products of an aliphatic

dicarboxylic acid such as succinic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid and the like or an aromatic dicarboxylic acid such as phthalic acid with an aliphatic glycol such as ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, tetramethylene glycol, hexamethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, as well as lactone polyesters obtained by ring-opening polymerization of lactones such as  $\epsilon$ -caprolactam.

The polycarbonate diols may be polyhexamethylene carbonate diols.

The polybutadiene diols may be those having two primary hydroxyl groups at the both terminals of the polybutadiene backbone and those copolymerized in the polybutadiene backbone with styrene or acrylonitrile and having two primary hydroxyl groups.

The molecular weight of a long chain diol listed above is preferably 300 or more and less than 800, more preferably 400 or more and less than 800. A molecular weight of 800 or more may result in a reduced heat resistance and a reduced flexural modulus of elasticity of a thermoplastic polyurethane resin obtained. A molecular weight less than 300 may result in a reduced melting ability which leads to a poor moldability.

It is preferable to combine Component A, B and C as shown below.

Component D/Component A = 0/100 to 80/20 (weight ratio)

(Component A + Component D)/Component B = 90/10 to 60/40 (weight

ratio)

(Component A + Component B + Component D)/Component C = 60/40  
to 30/70 (weight ratio)

Isocyanate group/activate hydrogen = 0.90 to 1.1 (molar ratio)

One shot method and prepolymer method may usually be contemplated as methods for producing thermoplastic polyurethane resins, and the one shot method is advantageous due to a low cost. While a thermoplastic polyurethane resin according to the present invention can be produced by various methods including the two methods described above, a representative example employing the one shot method is described below.

Component A and Component D, either independently or in combination, are heated at 70 to 120°C, and Component B at 30 to 50°C is admixed in a certain amount with stirring to yield a mixed glycol. To this mixed glycol, Component C at room temperature to 70°C is added while stirring, whereby effecting polymerization. When the polymerization has been proceeded, the mixture is poured into a vat, solidified to obtain a polymer. The polymer according to the present invention thus obtained can be molded by injection molding or extrusion, in which cases, a polymer is obtained as described above and then milled and introduced into an extruder to obtain pellets for injection molding and extrusion.

A thermoplastic polyurethane resin according to the



present invention preferably has a flexural modulus of elasticity of 130 kg/mm<sup>2</sup> or more when determined according to JIS K7203 and a Shore D hardness of 60 or more at 80°C. While these values of the parameters can be achieved by using only a thermoplastic polyurethane resin obtained as described above, they can be achieved also by using a thermoplastic polyurethane resin composition into which another thermoplastic polyurethane resin (hereinafter referred to as a blend resin) has been blended. Especially when a thermoplastic polyurethane resin according to the present invention has a hardness or a flexural modulus of elasticity which is too high, then a blend resin having a high moldability may be blended in order to improve the moldability without affecting the advantageous heat resistance and flexural modulus of elasticity associated with the inventive resin. In such case, the amount is at least 50 % by weight for the inventive thermoplastic polyurethane resin, although it may vary depending on the heat resistance and the flexural modulus of elasticity of the blend resin. The blend resin should be compatible with the inventive thermoplastic polyurethane resin and the thermoplastic polyurethane after blending is preferably transparent. Such blend resin includes, for example, some of commercially available polyether diol-based or polycaprolactone-based polyurethane resins, such as "MIRACTORAN" E574 (manufactured by NIPPON MIRACTORAN) which is employed preferably.

These blend resin may be blended in any step during the course of the manufacturing process of a thermoplastic polyurethane resin according to the present invention, such as during pelletization or just before molding.

To a blend consisting of the thermoplastic polyurethane resin and a blend resin obtained as described above, dyes, pigments, stabilizer against heat or light, plasticizers may be incorporated in polymerization step or pelletization or re-pelletization step.

After the blend consisting of the thermoplastic polyurethane resin according to the present invention and the blend resin is dried thoroughly, it may be subjected to injection molding, extrusion or press molding using an ordinary molding machine. The molding temperature is usually 200 to 280°C. Examples of the article which is obtained in the manner described above are eyeglass frames, gears, packings, bearings and the like.

A molded article may be treated with heat at 50 to 110°C in an oven for 30 minutes to 5 hours to improve the toughness and transparency.

Alternatively, the molded article may be exposed to a vapor of an organic solvent such as tetrahydrofuran and acetone in which it is soluble to improve the surface gloss.

In addition, the molded article may be painted or coated to modify the color tone or the gloss of the surface.

[Examples]

The present invention is further described in the following examples.

Example 1

100 Parts by weight of 2-mole ethylene oxide adduct of bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane) (Component A) and 142 parts by weight of polytetramethylene glycol of MW 670 (Component D) were placed in a reaction vessel fitted with a thermometer and a stirrer and dehydrated under reduced pressure at 110°C for 2 hours. To this mixed polyol, 124 parts by weight of 1,4-butane diol (Component B) at 50°C was added with stirring and then 502 parts by weight of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (Component C) at 30 °C was added to effect urethane-forming reaction. When the temperature of the polymer became 80°C, the polymer was poured into a vat to allow to solidify. The bolus thus obtained was tempered in an electric furnace at 80°C for 24 hours. The bolus was milled into flakes of the thermoplastic polyurethane, which was then converted into an ordinary pellet using an extruder. The flexural modulus of elasticity of a standard test sample of the pellet obtained as described above was 210 kg/mm<sup>2</sup> when determined at 23°C and 50 % RH according to JIS K7203. The Shore D hardness determined at 80°C was 70.

When the pellet of the thermoplastic polyurethane resin was molded into eyeglass frame parts, namely, a lens-holding

frame and a temple, the molded articles obtained were transparent. They did not undergo brittleness-induced break even when bent by an angle of  $180^\circ$  at  $0^\circ\text{C}$ . They did not undergo whitening of the surface when immersed in ethyl alcohol, showing extreme excellence as an eyeglass frame.

#### Example 2 and 3

Analogously to Example 1, A thermoplastic polyurethane resins having the compositions and the characteristics shown in Table 1 were obtained.

Each resin exhibited excellent transparency, heat resistance, toughness and flexural modulus of elasticity, as well as excellent moldability.

#### Example 4

130 Parts by weight of 2-mole ethylene oxide adduct of bisphenol A (Component A) was placed in a reaction vessel fitted with a thermometer and a stirrer and dehydrated under reduced pressure at  $120^\circ\text{C}$  for 2 hours. Then 80 parts by weight of 1,6-hexane diol (Component B) at  $50^\circ\text{C}$  was added with stirring and then 215 parts by weight of xylylene diisocyanate (Component C) at  $30^\circ\text{C}$  was added to effect urethane-forming reaction. When the temperature of the polymer became  $80^\circ\text{C}$ , the polymer was poured into a vat to allow to solidify. The bolus thus obtained was tempered in an electric furnace at  $80^\circ\text{C}$  for 24 hours. The bolus in the vat was then milled and pulverized to obtain a thermoplastic polyurethane resin whose flexural modulus of

elasticity when determined at 23°C and 50 %RH and Shore D hardness determined at 80 °C were 260 kg/mm<sup>2</sup> and 82, respectively.

60 Parts by weight of the thermoplastic polyurethane resin thus obtained was mixed with 40 parts by weight of the pellet of a caprolactone-based thermoplastic polyurethane "MIRACTORAN" E 574 (specific gravity: 1.23, Shore D hardness at ambient temperature: 74, manufactured by NIPPON MIRACTORAN) and converted into a certain form of the thermoplastic polyurethane pellet using an extruder.

The standard test sample of the pellet obtained was transparent, and did not undergo brittleness-induced break when bent by an angle of 180°. The flexural modulus of elasticity was 200 kg/mm<sup>2</sup> when determined at 23°C and 50 % RH. The Shore D hardness determined at 80°C was 69. The moldability was extremely good.

Table 1, (1)Example, (2)Component A, (3)Parts by weight, (4)Flexural modulus of elasticity, (5)Shore D hardness at 80°C, Abbreviation in the table:

BA • 2EO: 2-Mole ethylene oxide adduct of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane

BA • 6PO: 6-Mole propylene oxide adduct of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane

PTMG: Polytetramethylene glycol (MW:670)

PCL: Polycaprolactone (MW:550)

1,4-BD: 1,4-Butane diol

EG: Ethylene glycol

MDI: Diphenylmethane diisocyanate

CHMDI: Dicyclohexylmethane diisocyanate

[Effect of the invention]

By a method for production according to the present invention, a thermoplastic polyurethane resin and a thermoplastic polyurethane resin composition which have excellent heat resistance and toughness, a high flexural modulus of elasticity as well as excellent moldability and transparency can be obtained.

Applicant: TORAY CO., LTD.

Applicant: NIPPON MIRACTORAN

Agent: Patent attorney, M.KAGAWA